

Einleitung in die Röntgenabsorptionsspektroskopie, Eine Zusammenfassung von M. Hashemi (Vortrag 26.06.2012)

Röntgen-Absorptions-Spektroskopie (X-Ray Absorption Spectroscopy oder XAS) ist ein klassischer Absorptionsprozess der auf das Dipolmatrixelement zurückgeht. Während im sichtbaren Spektralbereich Absorptionsprozesse zwischen Bändern (insbesondere dem Leitungs- und dem Valenzband) dominieren, findet XAS zwischen kernnahen-Niveaus und dem Leitungsband bzw. dem elektronischen Kontinuum statt. Als kernnahe Niveaus kommen die M-Schale (ca. 100 eV) die L-Schale (ca. 1000 eV) und die K-Schale (ca. 10000 eV) in Betracht.

Bei dem Absorptionsprozess von einem kernnahen Niveau (typischer Weise der K-Schale) kommt es zu Interferenzprozessen der angeregten Elektronen-Wellen der nächsten Nachbarn. Dies drückt sich in kleineren Modulationen der Absorptionsstärke in der Nähe der Absorptionskanten (XANES) oder oberhalb der Kante (EXAFS) aus. Per Fouriertransformation kann man nun die charakteristischen Abstände der Atome bestimmen. EXAFS eignet sich als um lokale Strukturen aufzuklären.

Experimentell benötigt man ein Synchrotron um die Photonen bei diesen hohen Energien herzustellen. Ein Monochromator wählt dann die Energie aus mit der gemessen werden soll. Für ein Spektrum wird dieser dann über einen Spektralbereich „gescannt“ (d.h. es wird Wellenlänge für Wellenlänge gemessen). Als Gitter kommen im harten Röntgenbereich aufgrund der kurzen Wellenlänge (ca. 1 nm und weniger) Kristalle (z.B. aus Si) in Frage. Hier dienen die Ebenen-Abstände der Gitter-Netzebenen als Gitterkonstante (Abstand < 1 nm). Für den weichen Röntgenbereich kommen konventionelle Gitter mit vielen Linien/mm im streifenden Einfall (einige Grad) zum Einsatz.

Ich veranschauliche die Bedeutung der EXAFS-Meßtechnik mit einem Beispiel aus der anorganischen Biochemie. Hier geht es darum die Abstände eines Kupfer-Sauerstoffkomplexes zu bestimmen. Dieser Komplex ist von biologischen Liganden umgeben und dient als reaktives Zentrum für enzymatische Reaktionen. Er tritt als Oxo (Cu^{III} bzw. Per-Oxo Cu^{II}) auf. Bei einer enzymatischen Reaktion findet ein Ladungstransfer zwischen Kupfer und Sauerstoff statt. Dabei ändern sich die Positionen der Atome relativ zu einander. Per XAFS kann nun für einen stabilen Komplex die lokale Struktur des Kupfer-Sauerstoff Zentrums bestimmt werden. Per inelastischer Lichtstreuung (Raman Streuung) kann nun Ladung vom Sauerstoff zum Kupfer transferiert werden. Dabei ändert sich die lokale Struktur. Diese lokale Störung der Struktur führt dazu dass Cu-Moden in den Spektren nicht nur in erster, sondern auch in höherer Ordnung angeregt werden. Die Stärke dieser Anregungen höhere Ordnung erlaubt nun den Huang-Rhys Parameter zu bestimmen. Dieser Parameter ist nun proportional zur Stärke der strukturellen Änderung (und damit dem Ladungstransfer zwischen Sauerstoff und Kupfer) des Kupfer-Sauerstoff Kerns. Zusammen mit der Struktur im Grundzustand (bestimmt durch EXAFS) lässt sich nun die Struktur im angeregte Zustand bestimmen.